[Review]

doi: 10.3866/PKU.WHXB201511101

www.whxb.pku.edu.cn

纳米金催化的绿色合成与清洁反应研究新进展

李舒爽 陶 磊 张 奇 刘永梅 曹 勇*

(复旦大学化学系,上海市分子催化和功能材料重点实验室,上海200433)

摘要: 近年来,基于多相纳米金(Au)催化的绿色合成与清洁反应研究引起了人们的广泛关注。与传统的铂族 金属催化剂相比,纳米Au催化剂在控制反应选择性、高收率获得目标产物以及实现高效简约的一锅法串联反 应合成等符合"原子经济"及"步骤经济"等绿色化学理念的新反应及新过程方面展现了其独特的优势,已 成为当前绿色催化领域研究的热点和前沿。主要综述了我们研究小组在纳米Au催化绿色合成领域,尤其是利 用纳米Au催化高效制取含氮精细有机化合物及生物质资源高值化利用方面所取得的研究进展,介绍了各类反 应的特点、优势及在合成中的应用。

关键词:纳米Au催化剂;铂族金属;绿色合成;清洁反应;还原转化 中图分类号:O643

Recent Advances in Nano-Gold-Catalyzed Green Synthesis and Clean Reactions

LI Shu-Shuang TAO Lei ZHANG Qi LIU Yong-Mei CAO Yong* (Shanghai Key Laboratory of Molecular Catalysis and Innovative Materials, Department of Chemistry, Fudan University, Shanghai 200433, P. R. China)

Abstract: There has been a surge of interest in using supported gold catalysts in green synthesis and clean reactions. Complementary to their traditional platinum-group metal counterparts, catalysis using nano-gold offers a unique opportunity to obtain target products in high yields, control the chemoselectivity, and access more complex organic molecules in a compact, atom- and step-efficient way. Therefore, it has emerged as a hot topic in the field of green catalysis. This review summarizes our research progress in the area of nano-Aucatalyzed green reactions and their versatility, application in clean chemical synthesis, especially for the construction of N-containing compounds as well as valorization of biomass-derived feedstocks *via* gold-catalyzed transformations.

Key Words: Nano-gold catalyst; Platinum-group metal; Green synthesis; Clean reaction; Reductive transformation

1 引 言 在普遍倡导节能减排、清洁生产与低碳经济 的今天,从绿色化学的核心理念出发重新审视传 统过程,探寻绿色原料,强调"原子经济性"并简化

Received: September 23, 2015; Revised: November 9, 2015; Published on Web: November 10, 2015.

^{*}Corresponding author. Email: yongcao@fudan.edu.cn; Tel: +86-21-55665287.

The project was supported by the National Natural Science Foundation of China (21273044, 21473035), China Research Fund for the Doctoral Program of Higher Education, China (2012007000011), SINOPEC, China (X514005), and Science & Technology Commission of Shanghai Municipality, China (08DZ2270500, 12ZR1401500).

国家自然科学基金(21273044, 21473035),高等学校博士学科点专项科研基金(2012007000011),中石化校企联合基金(X514005)及上海市科学技术委员会(08DZ2270500, 12ZR1401500)资助项目

反应步骤和条件,是实现化学化工可持续发展的 必然要求。催化在绿色化学目标的实现过程中起 着决定性的关键作用'。探索和发展可在温和条件 下实现高原子利用率的绿色催化反应新体系,通 过对催化材料和相关过程的设计与精确调控,不 断提高主产物的选择性,是实现资源的高效利用 并进而接近或达到"零排放"理想的重要手段。在绿 色催化迅速发展的大背景下,具有作用条件温 和、专一性强、环境友好等特点的多相纳米Au清 洁催化的兴起无疑给当前绿色合成的技术创新带 来了新机遇²。

Au是人类最早认识并加以利用的金属元素之一,由于其具有极好的延展性、耐热、耐腐蚀及导电导热性,同时兼具良好的化学稳定性和生物兼容性,被广泛应用于电子、仪器仪表及生物医学等行业。尽管早在上世纪初便已有相关零星报道¹⁴,但由于其固有的化学惰性,加之其价格昂贵和难以分散,Au的催化作用在本世纪初以前一直没有得到足够的关注。特别是与周期表中相邻的铂相比,Au在化学化工领域的应用和价值显得极为有限。然而,上世纪80年代日本科学家Haruta等⁷意外地发现高度分散在过渡金属氧化物上的小尺寸纳米Au即使在77 K低温条件下亦可高效催化CO氧化,并表现出Pt等其他贵金属所不具备的适度增强效应。

这一"偶然"发现不但打破了Au不具催化活性的固有观念,对之后近三十年Au催化研究的发展也起到了积极有力的推动作用。随着人们对纳米Au具有非同寻常催化特性的日益重视,特别是对其结构和作用特点等的不断深入挖掘和解读,小尺寸Au在在许多重要的反应如水煤气变换^s、氮氧化物的还原^o、丙烯直接环氧化¹⁰等方面也被发现具有非常突出的低温催化活性,预示着其在面向能源与环境重大需求的燃料电池、污染控制等方面将有着良好的应用前景。很显然,随之后来的纳米Au催化在清洁合成领域的进展,很大程度上也得益于近年来学术界对其日益高涨的研究热情,尽管有关其催化作用的化学本质等问题仍存在着诸多分歧和争论。

从全球贵金属资源的战略储备及有效开发利 用角度出发,相较一些重要但又十分稀缺的如Pt、 Pd、Rh等贵金属,Au也是一个值得特别关注的元 素。Au在世界范围内储量及开采量均远大于其它 贵金属。据统计,2008-2014年间,世界范围内几 种主要贵金属年均产量及均价分别为^{11,12}: Au产量 2600 t,均价约为263元•g⁻¹; Pd产量201 t,均价约 120元•g⁻¹; Pt产量182 t,均价约310元•g⁻¹; Rh产 量23 t,均价约477元•g⁻¹; Ru产量23 t,均价约 30元•g⁻¹; Ir产量约4 t,均价为260元•g⁻¹(见图1)。 作为贵金属的重要一员,Au若能充分发挥其优异 性能并在催化领域得以应用,对拓展黄金的工业 应用范围及对某些稀缺贵金属实现有效替代将有 重大意义。

本文将从对纳米Au催化绿色清洁合成发展历程的简要回顾出发,结合本研究小组近年来在这一新兴研究领域取得的一些研究成果,通过纳米Au催化在硝基、炔烃及喹啉等化合物的选择加氢/还原转化及生物基平台化合物增值利用等领域中的最新进展与应用实例,重点介绍如何利用Au对CO、H₂O、H₂及HCOOH等小分子的独特低温活化作用,通过调变纳米Au催化剂的结构,并辅以合适的反应条件,实现对目标产物选择性的精确调控。

2 多相金催化清洁合成发展的简略回溯

有关Au在合成反应中的催化应用研究,最早的报道是上世纪40年代法国化学家 Palfray³在以表面镀金的铜基底为内衬材料的高压反应釜中研究了Ni基催化剂对酮类、香豆素及苯等不饱和化合物的选择加氢特性。有趣的是,在题名为"Gold as Inhibitor of Hydrogenation"的论文中,特别强调并指出的是,由于镀金内衬的安装使用,原本具有很高加氢活性的Ni基催化剂会将完全失活,但进



而将该镀金内衬去除后Ni的加氢催化活性却可完 全恢复。很显然,在这一最早涉及其在合成领域 催化应用的工作中,非但与其他金属相比Au没有 任何优越性,竟然会是以致使Ni基加氢催化剂"失 效并中毒失活"罪魁祸首的负面形象出现的。

1966年,美国化学家Chambers和Boudart⁴初步 研究了金粉催化环己烯的歧化转化反应,该反应 在203-285°C条件下进行,反应中一分子环己烯提 供氢给另一分子环己烯,通常可得到苯和环己烷 这两种产物。以反应气氛影响为切入点,发现惰 性气氛下苯为主要产物,尤其是在弱临氧气氛中 产物中苯和环己烷的比例可高达3000。1973年, 英国化学家Bond等^{5,6}则率先指出负载Au有望作为 新型选择加氢催化材料,并初步考察了不同Au负 载量的Au/SiO₂催化1-丁烯、1,3-丁二烯和2-丁炔选 择还原的反应特性,由此发现Au负载量仅0.01% (w)的催化剂加氢效率最高。由于缺乏必要的研究 条件,对导致该现象的原因却未能予以进一步深 入探究。

直至上世纪末,上述这些关于Au用于多相催 化选择转化的零散报道一直未受到足够的关注。 这样的状况自Haruta 等于1987年7和1998年10相继发 现负载纳米Au可高效催化CO低温氧化和以O₂-H₂为 氧源的丙烯环氧化等绿色反应之后有所改观。由 此之后,纳米Au催化的低碳多元醇¹³与葡萄糖¹⁴选 择氧化以及H2-O2直接合成H2O25等研究成果被相继 报道。2006年,西班牙化学家Corma和Serna¹⁶在 《科学》(Science)杂志上发表文章,证实TiO₂负载 纳米Au可催化加氢还原含 C=C、C=O、C-X和 C=N等敏感基团的复杂硝基苯衍生物,不但对预 期目标产物芳胺具有高选择性,且可完全抑制体 系中羟胺等副产物的生成和累积。该成果是近三 十年来硝基苯衍生物选择还原的重大突破。多相 Au由此所表现出的非同一般的催化潜力引起了越 来越多的关注与重视。

近十多年来,针对多相Au各种绿色催化特性的研究全面兴起,一大批创新性成果不断出现在顶级化学期刊上,综述文章也屡见报章¹⁷⁻¹⁹。虽然最近两年该领域的"淘金热"稍有放缓,但仍不断有重大突破性进展,比如Au原子簇催化炔烃水合²⁰,仍保持着旺盛生命力。2014 年3 月,美国《化学研究述评》(Accounts of Chemical Research)就"Gold Catalysis"主题出版了专刊,邀请该领域多位知名

学者综述了Au催化研究领域最近几年的进展²¹⁻²³。 从与多相Au催化相关的当期专题文章来看,所涉 及反应已突破了简单氧化/还原反应的局限,关于 C-C/C-X成键反应以及利用串联催化构建复杂 分子的报道日渐增多,这很好地呼应了该领域当 前的研究现状。

3 纳米金的绿色催化特性

多相Au催化在清洁合成化学品中已引起了大 量关注,主要原因是它具有以下几个方面的显著 特点22: (1)由于Au对众多活泼小分子固有的"弱"吸 附特性, 使得对涉及O₂、H₂、CO、H₂O等重要小 分子活化与转化的相关催化反应在温和条件下得 以进行,且无需加入危险、有害的化学试剂。 (2)小尺寸Au对活泼小分子及诸如等N=O及 N=C等极性官能团间的共吸附可诱发一些传统材 料所不具有的"协同"及"耦合"催化作用,在某些情 况下可提供更简短的反应历程,并将副反应发生 降至最低程度。(3)通过有效调控Au尺寸/形貌及其 与具"酸碱"及"氧化/还原"特性的催化载体间的相 互作用,优化催化界面的微结构,可实现对特定 复杂分子的"一步"简约合成。上述特性使得人们近 年来对利用Au催化实现生物质资源的高值化利用 也表现出极大兴趣。本文无法对该领域所有研究 成果逐一进行评述,下面侧重于从我们研究小组 在利用纳米Au清洁催化方面所提炼的关键科学问 题和解决思路出发,对该领域的研究现状及前景 进行概述。

3.1 硝基选择还原

硝基化合物的还原是有机合成中非常重要的 一类反应,除了可以得到胺类化合物以外,还可 用于合成多种不同的含氮化合物如亚硝基、肟、 羟胺、氧化偶氮、偶氮等²⁴。这些含氮化合物在我 们的日常生活及工业领域中都有着非常广泛的应 用。一般认为芳香硝基化合物的还原是通过 Haber机理进行(图 2)²⁵,即硝基在还原剂存在条件 下经过亚硝基和羟胺生成胺类化合物。除了这条 直接加氢路径外,碱性条件往往有利于间接缩合 路径的发生,即亚硝基和羟胺在碱作用下在催化 剂表面生成氧化偶氮,进一步还原为偶氮类化合 物。综上所述,硝基化合物还原反应历程十分复 杂,还原产物众多,因此选择合适的还原体系及 反应条件,使还原反应停留在某一中间阶段,高



图2 硝基苯加氢反应历程²⁵ Fig.2 Reaction paths for hydrogenation of nitrobenzene²⁵

选择性得到某一中间产物具有极大挑战性。下面 首先将以硝基催化转化的研发趋势为主线,根据 目标产物和反应通道的不同来论述Au催化硝基还 原的应用及发展前景。

3.1.1 合成胺类化合物

胺是一类重要的精细化工中间体,广泛应用 于染料、农药、医药、橡胶助剂的合成,工业上 主要由硝基化合物催化加氢合成²⁶。简单硝基化合 物的还原己由多种商用催化剂实现,然而当分子 中同时存在其他易被还原官能团时,如何在不影 响其他基团的同时实现硝基选择还原成为一项巨 大挑战,传统贵金属催化剂往往需要通过其他组 分修饰以达到选择还原硝基的目的。2006年 Corma小组¹⁶率先报道了Au/TiO₂催化剂在H₂气氛下 对芳硝基化合物实现高选择性还原,证实小尺寸 负载Au对硝基官能团的高选择性催化还原具有独 特优势,但由于Au对H₂解离能力较弱,使其加氢 速率远低于传统Pt族金属,因而反应条件比较苛刻 (120 ℃, 0.9 MPa H₂)。

我们研究小组²⁷于2009年采用廉价易得的CO和 液态水作还原剂,首次实现室温、常压条件下的 Au催化硝基还原。以Au/TiO₂-VS (VS = very small)为催化剂,在25°C和0.1-0.5 MPa CO条件下 即可将硝基化合物完全转化为胺,选择性超过99% (图3)。TEM表征表明,Au颗粒在TiO,表面处于高 分散状态,平均粒径仅为1.9 nm。我们认为,随着 Au颗粒尺寸减小, Au与TiO2相邻界面处活性位点 多,金属载体协同作用增强,从而催化活性显著 提高。相较 Corma和Serna¹⁶和邓友全小组²⁸报道的 Au催化硝基加氢或CO/H,O还原,该耦合反应体系 底物不但条件温和且适用范围更广,带有卤素、 烯烃、醛基、酰基、酯基、腈基等多种敏感取代 基的芳硝基化合物均可高收率地获得目的产物胺 类化合物, 芳香杂环硝基化合物反应过程中杂环 结构保持不变,而二硝基芳香化合物在上述温和 反应条件下亦可实现高选择性部分还原至相应的 单硝基芳胺。特别值得一提的是,该催化反应体 系也同样适用于更具挑战性脂肪族硝基化合物的



还原,多种硝基烷烃及环烷烃均可高选择性还原 为相应脂肪胺。

在直接使用H,为氢源的对照实验中我们发 现,在同等温和条件下Au催化硝基加氢反应基本 不进行,且未在CO/H₂O体系中检测到H₂,表明该 体系并非最初设想的经由水煤气变换(WGS)生成 "H₂",并进而进行加氢反应。用D₂O取代H₂O进行 的动力学同位素实验结果表明, 硝基还原速率常 数比值 $k_{\rm H}/k_{\rm p}$ 为1.53±0.02,据此可推测H₂O在Au表面 被CO还原生成Au-H物种为该"直接氢转移"反应的 决速步骤。在该"耦合反应"体系中,载体和Au的 尺寸效应十分显著,在TiO,载体的协同作用下小尺 寸Au颗粒表面更有利于Au-H物种形成。基于该工 作,我们进一步研究了其它非H₂氢源在Au催化硝 基选择还原中的应用。2011年29和2015年30我们相继 报道了基于甲酸铵和甲酸的氢转移体系的纳米 Au催化硝基选择还原,相较之前报道的Au-H₂和Au-CO/H₂O体系具有无需耐高压装置、操作简便、 环境友好和条件温和等优点。

3.1.2 合成偶氮类化合物

偶氮化合物是一类重要的化工产品,不仅作 为染料、色素、食品添加剂、指示剂、自由基反 应诱导剂及治疗药物等有着广泛应用,且在药物 传递和光电子学方面也显示出较好前景³¹⁻³³。目前 工业上主要采用重氮化偶合反应合成偶氮化合 物,此过程需计量的亚硝酸盐形成重氮盐同时副 产大量无机盐,对环境十分不友好。随着社会对 环境保护及可持续发展的日益重视,偶氮化合物 的传统合成方法已难以满足"反应绿色化"的要求, 寻求更有效的合成方法势在必行。Corma小组³⁴于 2008年报道了以O,为氧源,Au/TiO,催化取代苯胺

氧化生成芳香偶氮化合物,进而研究了从硝基苯 一锅两步法合成偶氮苯的过程,首先利用 Au/TiO,催化H,将硝基还原为胺,随后采用同样催 化剂在O。气氛下催化胺合成偶氮化合物,但同时 使用H,/O,给该体系带来了安全隐患等不利因素。 北京大学焦宁小组"进一步探索了这类反应,用铜 催化实现了利用空气或分子氧为氧源在温和条件 下由芳胺衍生物合成多类偶氮化合物。我们研究 小组³⁶于2013年报道了以介孔氧化铈负载纳米Au颗 粒(Au/meso-CeO₂)为催化剂,在水溶液中以异丙醇 为氢源,通过硝基直接还原偶联实现偶氮化合物 的可控合成。尽管该体系在条件温和及步骤简单 等方面具一定优势,但仍需KOH等额外碱源才可 获得较高偶氮选择性。从清洁反应过程设计的角 度出发,考虑到Au具备催化硝基还原转化经由"硝 基-亚硝基-羟胺"路径的潜力,而偶氮是硝基还原 中的可能中间体,我们推测认为可通过对固体催 化剂中活性金属和功能载体的高度协同与调控来 实现清洁条件下偶氮化合物的合成。

以此理念为指导,2014年我们研究小组"成功 实现了无碱条件下以H₂为清洁氢源的Au催化硝基 直接还原偶联制偶氮化合物,通过调控金属与载 体酸/碱活性位的协同作用实现了亚硝基和羟胺中 间体的高选择性可控合成(见图4)。载体酸碱性在 该催化反应体系中对活性和选择性影响极大, Mg/A1 摩尔比为4的水滑石负载的金催化剂 (Au/Mg₄Al-HT)偶氮选择性最佳。结合CO₂/NH₃-TPD、苯甲酸/吡啶中毒实验和活性结果,可证实 水滑石的强碱性有利于缩合路径的定向进行,而 Au/Mg₄Al-HT表面的弱酸性位也是该催化剂表现出 优良活性必不可少的因素。特别值得一提的是,



Fig.4 Reductive coupling of nitro compounds to corresponding azo compounds with Au-H₂³⁷

Au负载量对偶氮选择性也影响显著,偶氮选择性随着Au负载量降低而大幅提高。当催化剂Au负载 量仅为0.11%(w)时,50°C下反应4.5h,偶氮苯收 率可高达98%。

为更好地理解0.11%(w) Au/Mg₄Al-HT对硝基 还原偶联制偶氮过程的高选择性,我们设计了如 下对照实验,以中间产物苯基羟胺为原料考察了 其在不同负载纳米Au催化剂上的反应行为(表1)。 结果表明,在0.11%(w)Au/Mg₄Al-HT催化剂上苯 基羟胺即使在还原气氛下亦不能从直接路径还原 为苯胺,苯胺均是从歧化反应生成(缩合产物和苯 胺摩尔比为1)。而对于其他载体负载的Au催化剂 则有远高于50%选择性的苯胺生成。而以偶氮苯为 原料时,在0.11%(w)Au/Mg₄Al-HT作用下即使经 4.5 h也仅少量转化。该结果表明,由于0.11%(w) Au/ Mg₄Al-HT催化剂上金属活性位及载体酸碱位 的高度协同集成,使得反应定向经由缩合路径, 并可有效抑制羟胺化合物和偶氮化合物的深度还 原,从而在硝基还原偶联制偶氮反应中表现出优 异的选择性。

上述经结构及功能优化的Au/Mg₄Al-HT催化体 系可应用于含各类取代基的芳香硝基化合物高效 催化为相应芳香偶氮化合物,对底物适应性好, 克服了之前报道体系底物适用性窄的问题。该催 化体系不仅适用于对称偶氮化合物的高选择性制 备,同时也可拓展应用于不对成偶氮化合物的合 成。利用两种不同的硝基化合物进行交叉偶联的 难点在于,其中较活泼的底物倾向于发生自缩合 从而使选择性降低。我们采用以相对不活泼的硝 基化合物过量的方式,来达到捕捉相对活泼的硝基化合物发生交叉偶联制备不对称偶氮化合物的目的,由此成功制备出在染料、液晶及光电储存媒介中具有重要应用前景的数种不对称偶氮化合物(收率为75%–90%)。

3.2 碳碳、碳氮不饱和键选择还原

不饱和π键体系的选择还原是合成药物、香料、食品添加剂等高附加值产品的重要中间步骤。传统方法多采用计量还原剂,物耗、能耗高,环境污染严重;多相催化加氢以其原子经济性高、催化剂易循环利用、工艺清洁等优势逐步得到广泛应用。传统钯、铂、镍等过渡金属催化剂具有优异的氢气活化能力,在加氢反应中表现出很高的活性,但反应选择性差、产物分布复杂等问题亟待解决。近年来对纳米Au催化的选择加氢等相关研究表明,Au相较于传统铂族金属在控制反应选择性方面独具优势,而如何克服Au对分子H₂固有的弱吸附及活化能力低所导致的低反应活性成为纳米Au催化选择加氢研究所面临的核心问题。

3.2.1 炔烃半加氢

炔烃半加氢是精细化学品合成中一个极其重要的反应,该转化过程也被应用于除去烯烃原料中少量易于阻碍聚合的炔烃杂质的聚合物单体提纯过程。炔烃半还原的传统方法是通过Lindlar催化剂³⁸等Pd基催化剂在H₂气氛下催化加氢,由于Pd加氢能力强,常需添加Pb及喹啉等"中毒剂"使催化剂减活并进而对反应进程严格监控以获得较高的烯烃选择性,但通常情况下反应过程中烯烃深度加

	表1 不同负载型纳米金催化苯基羟胺加氢"	
Table 1	Hydrogenation of phenylhydroxylamine over Au-based catalyst	37. S

	NHOH \downarrow catalyst (0.5% (x) Au) H_2 (2 MPa), toluene (5 mL)		NH ₂			
	1 mmol 50 °C, 30 min a	b	с			
Entry	Catalyst	Conversion/%	Selectivity/%			
			а	b	с	
1	0.11% Au/Mg ₄ Al-HT(H ₂)	94	10	39	51	
2	0.11% Au/Mg ₄ Al-HT(N ₂)	93	0	50	50	
3	Au/TiO ₂	73	0	11	89	
4	Au/Al_2O_3	82	0	14	86	
5	Au/ZrO ₂	52	< 1	15	84	
6	Au/CeO ₂	90	1	26	73	
7	Au/ZnO	45	< 1	17	82	
8	Au/MgO	49	1	20	79	

氢至烷烃以及烯烃聚合等副反应仍难以避免,尤 其端位炔烃的可控半加氢更具挑战性。近年来, 由于Au催化剂的迅速发展及其在多类加氢还原反 应中的广泛应用,使得人们特别关注Au在炔烃选 择半还原这一重要反应中的应用。目前对于Au催 化还原炔烃的研究主要集中在气相体系^{39,40},尽管 金在H₂气氛下的加氢活性较低,但在无助剂存在 情形下即可表现出优异的烯烃选择性。Yamamoto 等⁴¹报道了首例多相Au催化液相炔烃半加氢研究, 以多孔Au材料为催化剂,用硅烷和水作氢源实现 了多类炔烃化合物温和条件下完全转化为对应顺 式烯烃的过程。然而有机硅烷价格昂贵,且在使

用过程中存在较大的安全隐患。 基于课题组前期工作,我们**最近报道了采用 高比表面和氧化钛(HSA-TiO, HSA: high surface area)负载的纳米Au为催化剂(Au/HSA-TiO₂),以 CO/H₂O为氢源催化炔烃半加氢反应的研究。在 60-100°C的温和条件下,一系列端炔和内炔均可 高选择性还原至对应烯烃,内炔的主要产物为顺 式烯烃,未检测到烷烃产物的生成,且在反应条 件下其它易被还原基团(卤素、酰基、酯基、醚键 等)均不受影响。在传统的Pd-H,还原体系中,接近 反应终点时普遍出现非常明显的过度加氢现象, 因此要获得高收率烯烃需对反应进程和氢耗进行 严格监控。很显然,Au-CO/H₂O体系在控制反应选 择性方面具有极为显著的优势,即便是反应活性 较高的端炔仍可保持>99%的烯烃选择性。尤为值 得一提的是,即使在炔烃完全转化后延长反应时



图5 苯乙烯选择性与苯乙炔加氢转化率的关系⁴² Fig.5 Styrene selectivity depending on phenylacetyene conversion⁴²

间,也未观察到过度加氢产物烷烃累积(图5)。采 用以CO/H₂O替代H₂作为氢源的策略,不仅克服了 Au对H₂解离难的问题,同时CO和H₂O在Au表面经 过羟羰基中间体产生的极性氢物种也是对碳碳三 键实现高选择性还原的关键。

考虑到该反应目标产物(烯烃)中的氢源自水分 子,我们进一步采用D₂O替换H₂O,成功地实现了 在产物烯烃中引入氘原子以制取1,2-二氘代烯烃(图 6)。1,2-二氘代烯烃是一类重要的同位素标记化合 物,被广泛用于生物学和医学示踪实验以及有机 反应机理探索中⁴³,文献中主要采用烯烃直接 H/D交换的方法制备,存在试剂昂贵、操作步骤繁 琐及较大安全隐患等诸多问题,同时如何提高氘 化率和选择性控制氘原子引入区域仍极难实现⁴⁴。 很显然,采用Au-CO/D₂O还原氘化体系,以最廉价 可控的氘代试剂重水为氘源,可在温和条件下高 效制备出一系列不同结构的1,2-二氘代烯烃,收率 和氘化率均很高,为氘代试剂的绿色可控合成提 供了新思路。

3.2.2 喹啉选择加氢

通过区域选择性加氢喹啉类化合物得到的四 氢喹啉类化合物是精细化学品和药物中间体合成 领域中一类重要的骨架分子45,由于底物喹啉对传



统Pt族贵金属催化剂的强吸附而造成的中毒效应使 得在温和清洁条件下实现该反应极具挑战性46。我 们最近的研究表明47,与Pt族金属的中毒行为不 同,纳米Au在喹啉加氢反应中表现出极为独特的 "底物自促进"催化效应。通过对H₂-D₂交换反应速 率研究发现,吸附了喹啉的Pt族金属催化剂存在明 显失活现象,而纳米Au在吸附喹啉后,解离分子 氢的能力却大幅提升,从而在同等反应条件下活 性超越了Pt族金属,表明Au在喹啉加氢反应中有 着独特的优势(图7)。利用高比表面积TiO₂负载的 纳米Au催化剂可在60°C和2 MPa氢气的反应条件 下,在3h内将6-氯喹啉定量转化为6-氯四氢喹啉, 且无脱卤反应发生。该催化体系的底物普适性非 常好,对于一些可还原基团(乙酰基、乙烯基等)取 代的喹啉底物或其他含氮芳香化合物(如异喹啉、 7.8-苯并喹啉和吖啶等)均可获得很高的收率。

尽管纳米Au在催化喹啉选择加氢反应中呈现 出了其独特的潜力,但上述体系的实际应用及发 展前景仍受限于以分子H₂作为氢源所带来的易 燃、易爆及难以运输等缺点,而若能将催化氢转 移策略运用于喹啉选择加氢反应中则有望解决这 些问题。Jin等⁴⁸报道了利用有机硅烷与水作为氢 源,在非负载型多孔Au的催化作用下实现了喹啉 选择加氢,但有机硅烷是一类非常昂贵且具有较 高毒性的化合物。针对前期相关工作所存在的问 题,我们⁴⁹最近发现使用廉价易得且安全无毒的甲 酸作氢源,利用单相金红石二氧化钛(TiO₂-R, R: rutile)负载纳米Au可在温和条件下催化喹啉高效选 择还原为四氢喹啉类化合物(图 8)。进一步研究表 明,TiO₂载体的晶相对反应活性和甲酸利用效率有 着显著的影响,在使用TiO₂-R作载体时,纳米 Au催化剂表现出了极佳的活性,可在130 °C的反 应温度下10 min内将反应物喹啉定量转化为目标产 物,在底物/催化剂比高达1000时,产物仍有很高 的收率,充分体现了纳米Au在催化喹啉加氢反应 中的应用潜力。

3.3 多组分一锅法合成

在有机反应中,一些复杂分子的构建往往需 要经历多步反应,而在每步反应之间又常常涉及 到中间体的分离和提纯,这些繁琐的过程会耗费 大量时间同时也会产生大量废弃物。若能通过合 理的反应设计,实现前一反应的产物与后一反应 的反应物衔接与耦合,可望很大程度上减少反应 步骤。利用串联反应策略可实现该目的,由此可 避免反应中间体的分离和提纯,这种"步骤经济"的 反应策略通常被称为"多组分一锅法"合成。近年 来,纳米Au催化剂在多组分一锅法合成领域取得 了诸多瞩目的进展,展现出了巨大的研究潜力和 广阔的应用前景。

3.3.1 还原胺化及借氢偶联

还原胺化是有机合成中形成C-N键的重要手段之一⁵⁰⁻⁵³。2009年,Haruta等⁵⁴报道了首例纳米





Au催化的还原胺化反应,在120°C和2 MPa H₂的条 件下,以Au/Fe₂O₃为催化剂能够实现硝基化合物和 醛类化合物的还原胺化反应,对不同取代基的底 物均实现了较好的收率(58%-96%)。最近, Artiukha等55报道了通过流动反应进行纳米Au催化 的还原胺化的新方法,通过调节反应底物的比例 和反应温度,Au/Al,O,催化剂可有效催化还原胺化 反应进行。尽管如此,由于Au催化剂对于H,的解 离能力较弱,以H₂为还原剂的纳米金催化还原胺 化反应往往需要在比较苛刻的条件下(T > 100 ℃, $p(H_2) > 2$ MPa)才可进行,并且作为还原剂的H₂在 使用过程中也存在较大安全隐患。考虑到催化氢 转移在还原过程中所具有的独特优势,我们研究 小组30尝试以安全无毒且廉价安全的可再生甲酸作 为还原剂,使用纳米Au催化剂进行温和条件下的 还原胺化反应(图 9)。发现使用单一金红石相的

HCOOH (4 equiv.) $R_1 \stackrel{\text{HCOOH}}{\longrightarrow} CO_2$ $R_1 \stackrel{\text{HCOOH}}{\longrightarrow} R_2$ $R_1 = X, \text{ COCH}_3, \text{ vinyl};$ $R_2 = \text{aryl, alkyl}$ 图9 以甲酸为氢源的纳米金催化硝基化合物还原胺化反应³⁰ Fig.9 Reductive amination of aldehydes with nitroareness using formic acid as a hydrogen source³⁰ TiO₂-R: rutile TiO₂ TiO₂-R负载的纳米Au催化剂(Au/TiO₂-R)可有效催 化该反应,80°C时化学计量甲酸的反应条件下, 还原胺化反应可在水中高效完成,且对于含有碳 碳双键、羰基、卤素等易被还原官能团的底物均 可实现良好的目标产物收率。通过增加催化剂用 量和延长反应时间,反应甚至可在室温下进行。 通过进一步结构性质解析研究发现,金红石氧化 钛表面独特的酸碱性对保障并实现整个还原胺化 反应的高效进行起到了至关重要的作用。

除还原胺化反应外,使用醇与胺作为反应原 料,通过"借氢"反应策略实现的直接N-烷基化也是 高级胺类化合物的有效制备方法56-58。该过程经"醇 脱氢-缩合-氢转移还原"等多步反应直接实现,反 应过程中无需使用其他还原剂,且副产物仅为 水。2010年,我们研究小组⁵⁹报道了纳米Au催化的 计量醇与胺的N-烷基化反应。120℃时,N,保护条 件下,小尺寸Au/TiO₂-VS催化剂可有效催化该反 应进行(图10)。且反应对于不同的取代苯甲醇具明 显的电子效应,具有给电子基团的取代苯甲醇反 应速率较快, 而具有吸电子基团的则较慢。结合 Hammett方程、反应动力学和中间产物反应监测等 多种探究手段,我们初步确认醇的B-氢消除是该反 应的决速步骤。反应过程并不经历游离态的醛和 亚胺,吸附态亚胺可快速被还原生成二级胺。考 虑到硝基化合物的还原是胺类化合物的有效制备 方法,在纳米Au催化计量醇/胺反应的基础上,我 们进而尝试使用硝基化合物与醇反应制备高级胺 类化合物,120℃时,醇和硝基比为8:1的反应条 件下,Au/TiO₂-VS可高选择性催化醇/硝基苯生成 二级胺,提高反应温度至150°C,产物则主要为三 级胺⁶⁰。



图10 纳米金催化计量醇/胺直接"借氢偶联"合成高级胺⁵⁹ Fig.10 Nano-gold-catalyzed selective *N*-alkylation of amines with alcohols *via* a direct "hydrogen-borrowing" strategy⁵⁹

3.3.2 还原甲酰化及甲基化

利用还原剂将芳香硝基化合物及含氮芳香化 合物转化为相应的胺类化合物,再经甲酰化(甲基 化)试剂进行胺类的N-甲酰化(N-甲基化)反应是构 筑复杂分子的重要手段之一。然而,胺类化合物 强吸附性往往使分离过程变得更为繁琐;另外, 一些甲酰化试剂(甲基化试剂)如甲酰卤、碘甲烷和 硫酸二甲酯等都具有较强的毒性和危险性。因 此,发展一种更加安全、便捷的一锅还原甲酰化 (还原甲基化)方法对实现相关合成过程的绿色化意 义重大。甲酸(甲酸盐)作为一类新型的储氢材料。..., 己被广泛报道可在纳米Au催化作用下实现一系列 不饱和有机官能团的选择还原。考虑到甲酸(甲酸 盐)也能作为甲酰化(甲基化)试剂使用63,我们设想 甲酸(甲酸盐)能在同一反应中同时兼具还原剂与甲 酰化(甲基化)试剂的作用,在纳米Au的催化作用下 一步完成芳香硝基化合物及含氮芳香化合物的还 原甲酰化(还原甲基化)反应。

Török等"首次报道了利用商业Pd/C催化甲酸一步完成喹啉的还原甲酰化反应,但该体系具有催化剂用量高,甲酸用量大,底物普适性差等缺点。在此基础上,我们"首次报道了金-甲酸体系用于喹啉的还原甲酰化过程,利用单相金红石TiO₂-R负载的纳米Au催化剂可在100°C下经5h将喹啉定



Fig.11 Nano-gold-catalyzed reductive formylation of quinolines⁴⁹

量转化为对应的N-甲酰化四氢喹啉(图11)。除喹啉 以外,其他含氮芳香化合物,如异喹啉和7,8-苯丙 喹啉也能发生相应的还原甲酰化反应。克级N-甲 酰化四氢异喹啉化合物的成功制备进一步验证了 该Au-甲酸体系的合成潜力。在将反应温度升至 130°C时,10 mmol的异喹啉能在18 h内定量转 化,分离收率高达97%,该反应体系的建立为纳米 Au催化剂在含氮芳香化合物官能团转化中的应用 提供了理论支撑。

芳硝基化合物作为另一种极其重要的化工原 料,经还原甲酰化所得到的N-甲酰胺类化合物也 是合成一些具有生物活性分子的关键中间体。早 在2011年,我们"就曾报道过以甲酸铵为还原剂在 Au/TiO,作用下实现的芳硝基化合物的一锅法还原 甲酰化反应。甲酸铵用量降至文献报道的最低量 (仅7倍摩尔量),且反应时间大大缩短。我们于 2015年30进一步报道了使用4倍摩尔量甲酸实现硝 基化合物的计量还原甲酰化(其中3倍摩尔量甲酸为 还原剂,1倍摩尔量甲酸为甲酰化试剂)。利用 Au/TiO,-R与甲酸间的协同作用,反应可在温和条 件下定量进行(70°C, 2-8 h), 目标产物化学选择性 极佳,对一些易被还原基团(乙烯基、乙酰基和氰 基)取代的底物均有较好的适应性,目标产物收率 均较高;除芳硝基化合物外,一些脂肪族硝基化 合物(硝基乙烷和硝基环己烷)也可定量转化为对应 N-甲酰胺类化合物。当使用邻二硝基苯类化合物 作底物时,同等反应条件下,仅使用7倍摩尔量甲 酸即能将其定量转化为苯并咪唑类化合物。研究 发现反应历程为: 邻二硝基苯经甲酸还原为邻苯 二胺, 邻苯二胺中的一个氨基与甲酸发生甲酰化 反应而生成N-甲酰化邻苯二胺,再经由甲酰基与 邻位上的氨基脱水缩合即生成了苯并咪唑(图 12)30°.

从理论上而言, N-甲酰胺类化合物经进一步





Fig.13 Nano-gold-catalyzed transformation of nitro compounds with formic acid³⁰

还原可制得N-甲基胺类化合物。因此原则上可通 过甲酸对芳香硝基化合物进行还原甲酰化反应后 再进一步将甲酰基还原为甲基,藉此实现硝基化 合物的一锅还原甲基化反应(图13)。我们的工作表 明,利用甲酸作为原料,以Au/TiO₂-R为催化剂, 在额外引入适量H₂的反应条件下(140 °C, 4 MPa H₂)可将芳香硝基化合物转化为对应的二甲胺,这 也是第一例报道的以甲酸为原料的直接还原甲基 化工作。

3.3.3 生物质平台分子的还原转化

为应对日益严峻的能源与资源危机,世界各国近年来高度重视可再生的木质纤维素等生物质资源的开发利用。木质纤维素经水解可制得乙酰丙酸(LA)等用途广泛的平台化合物。LA可进一步加氢制得y-戊内酯(GVL)⁶⁵;GVL不仅是一种高级

溶剂,近来被证实也可用作可再生原料以制取新 型燃料、新一代光动力药物及农用化学品等高值 下游产品。目前现有GVL合成普遍存在需提供外 部氢源等突出问题。鉴于纤维素水解制LA时副产 计量甲酸,而甲酸当前在有机合成中被视为性能 优异的含氢载体,因此理论上可以甲酸为"氢源"直 接用于LA还原。尽管从生物炼制及原子经济的角 度来看,以甲酸直接还原LA制GVL具无可比拟的 技术优势,但现有催化体系多局限于均相,且需 严格的无水条件以维持其活性。我们最近发现以 ZrO。为载体的耐酸纳米Au催化剂同时表现出优良 的甲酸脱氢⁶¹及LA加氢反应性能(图14)⁶⁶,可在较温 和水相反应条件(150°C)下实现GVL的高效合成。 该体系的突出优点是无需外来氡源,大大提高了 GVL合成的原子经济性。更重要的是,该催化体 系可多次重复使用,且可进一步有效拓展至5-甲基-2-吡咯烷酮等精细化学品的合成中,为生物质的高 值化利用提供了新契机。

在木质纤维素资源的开发利用中,化学水解 工艺的优化与调控对于LA等关键性平台化合物的 制取及其高值利用至关重要。现有木质纤维素降 解过程多以稀硫酸水解工艺为主。由于水解液中 的残余硫酸对金属加氢催化剂毒害很大,因此必 须以碱中和及蒸馏分离等方式将其去除,由此带 来物耗/能耗高及过程复杂等问题。针对生物质原 料组分的复杂性,我们⁶⁷设计了一类新颖的"反应萃 取"集成工艺(图15)以实现生物基GVL的经济有效 合成。该工艺的核心在于以生物基的正丁醇为萃



Fig.14 Nano-gold-catalyzed reduction of levulinic acid (LA) into γ-valerolactone (GVL) with *in-situ* generated H₂ from HCOOH⁶⁶



图15 基于纳米Au催化的"反应萃取"法制备γ-戊内酯⁶⁷ Fig.15 Nano-gold-catalyzed "reactive extraction" synthesis of GVL⁶⁷

取剂将含稀硫酸的水解液中的LA和甲酸酯化为相应的疏水丁酯类化合物。所得复相产物自动相分离得到的硫酸水溶液可循环用于最初的水解步骤,而有机相中的计量乙酰丙酸丁酯和甲酸丁酯则可在Au/ZrO₂催化剂的作用下一步高效直接转化为GVL,而副产的正丁醇回收后可重新使用。整个过程实现了原料的充分利用,从而有效改善了GVL生产过程的整体经济性。

4 总结与展望

综上所述,利用负载纳米Au多相催化体系中 小分子与特定反应底物间的"协同活化"与"反应耦 合",我们从催化活性位结构设计和性能调控出发 实现了多类新颖而绿色的反应,不仅在较大程度 上拓宽了纳米Au催化清洁反应的类别和用途,而 且反应条件也更为温和,这些研究方法和策略上 的新进展为进一步提高现有相关合成过程的资源 与能源利用效率提供了新思路,也为纳米Au催化 合成反应的发展及其未来发展趋势提供了一些线 索和启示。近年来,纳米Au催化清洁反应受到了 越来越多的化学家以及科研工作者的关注,发展 十分迅速,已逐渐成为绿色合成中强有力的工具 之一,但作为绿色催化中仍属较新的研究领域, 纳米Au催化清洁反应的发展仍然面临着诸多的挑 战:(1)如何从微观层面深入理解各类相关反应中 Au的作用及机制,从而进一步完善、提高上述过 程的原子经济性是其挑战之一。尽管在Au的尺寸 效应及载体酸碱与氧化还原性质的选择与控制方 面取得了一定的认识,目前对于其中Au及载体间 协同催化作用的理解有限,尚需更深入的研究。 (2) 现有的大多数Au催化清洁反应都不可避免地使 用负载量较高的Au(通常> 0.5% (w), 底物和催化剂 的摩尔比< 500)使反应得以顺利进行,如何顺应规 模化应用的实际需求开发高效稳定的Au催化体 系,大幅提高反应的原子转换数(TON)等方面也将 是其面临的挑战之一。(3) 溶剂在Au催化清洁反应 中扮演着至关重要的角色,发展一系列使用水或 乙醇等绿色环保的溶剂代替现有的有机溶剂将会 是更为理想的选择。(4)同样不容忽视的还有新技 术、新材料和新工艺等在Au催化清洁合成领域的 应用,对推进这类绿色过程走向实际应用必将起 到有力的促进作用。

References

- Sheldon, R. A.; Arends, I.; Hanefeld, U. Green Chemistry and Catalysis; Wiley-VCH: Weinheim, 2007.
- (2) Bond, G. C.; Louis, C.; Thompson, D. T. Catalysis by Gold; Imperial College Press: London, 2006.
- (3) Palfray, L. Bull. Soc. Chim. Fr. 1945, 12, 692.
- (4) Chambers, R.; Boudart, M. J. Catal. 1966, 5 (3), 517. doi: 10.1016/S0021-9517(66)80070-2

- (5) Bond, G. C.; Sermon, P. A.; Webb, G.; Buchanan, D. A.; Wells,
 P. B. J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1973, No. 13, 444.
- (6) Bond, G. C.; Sermon, P. A. *Gold Bull.* **1973**, *6* (4), 102. doi: 10.1007/BF03215018
- (7) Haruta, M.; Kohayashi, T.; Sano, H.; Yamada, N. Chem. Lett. 1987, 2, 405.
- (8) Rodriguez, J. A.; Ma, S.; Liu, P.; Hrbek, J.; Evans, J.; Pérez, M. Science 2007, 318 (5857), 1757. doi: 10.1126/science.1150038
- (9) Ueda, A.; Oshima, T.; Haruta, M. *Appl. Catal. B* 1997, *12* (2–3), 81. doi: 10.1016/S0926-3373(96)00069-0
- (10) Hayashi, T.; Tanaka, K.; Haruta, M. J. Catal. 1998, 178 (2), 566.
 doi: 10.1006/jcat.1998.2157
- Mineral Commodity Summaries 2015, U.S. Geological Survey: Reston, VA, 2015.
- Butler, J. *Platinum 2012 Interim Review*; Johnson Matthey: Royston, U.K., 2012.
- (13) Prati, L.; Rossi, M. J. Catal. 1998, 176 (2), 552. doi: 10.1006/jcat.1998.2078
- (14) Biella, S.; Prati, L.; Rossi, M. J. Catal. 2002, 206 (2), 242. doi: 10.1006/jcat.2001.3497
- (15) Landon, P.; Collier, P. J.; Papworth, A. J.; Kiely, C. J.; Hutchings, G. J. Chem. Commun. 2002, No. 18, 2058.
- (16) Corma, A.; Serna, P. Science 2006, 313 (5785), 332. doi: 10.1126/science.1128383
- (17) Corma, A.; Garcia, H. Chem. Soc. Rev. 2008, 37 (9), 2096. doi: 10.1039/b707314n
- (18) Stratakis, M.; Garcia, H. Chem. Rev. 2012, 112 (8), 4469. doi: 10.1021/cr3000785
- (19) Pina, C. D.; Falletta, E.; Rossi, M. Chem. Soc. Rev. 2012, 41 (1), 350. doi: 10.1039/C1CS15089H
- (20) Oliver-Meseguer, J.; Cabrero-Antonino, J. R.; Domínguez, I.; Leyva-Pérez, A.; Corma, A. *Science* **2012**, *338* (6113), 1452. doi: 10.1126/science.1227813
- Wittstock, A.; Bäumer, M. Accounts Chem. Res. 2014, 47 (3), 731. doi: 10.1021/ar400202p
- (22) Liu, X.; He, L.; Liu, Y, M.; Cao, Y. Accounts Chem. Res. 2014, 47 (3), 793. doi: 10.1021/ar400165j
- (23) Yamazoe, S.; Koyasu, K.; Tsukuda, T. Accounts Chem. Res.
 2014, 47 (3), 816. doi: 10.1021/ar400209a
- (24) Adams, J. P.; Paterson, J. R. J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1 2000, No. 22, 3695.
- (25) Haber, F.; Elektrochem, Z. Angew. Phys. Chem. 1898, 22, 506.
- (26) Kabalka, G. W.; Varma, R. S. In Comprehensive Organic Synthesis, Vol. 8; Trost, B. M., Fleming, I., Eds.; Pergamon Press: Oxford, 1991; pp 363–388.
- (27) He, L.; Wang, L. C.; Sun, H.; Ni, J.; Cao, Y.; He, H. Y.; Fan, K. N. *Angew. Chem. Int. Edit.* 2009, *48* (50), 9538. doi: 10.1002/anie.200904647
- (28) Liu, L. Q.; Qiao, B. T.; Chen, Z. J.; Zhang, J.; Deng, Y. Q. Chem. Commun. 2009, No. 6, 653.
- (29) Lou, X. B.; He, L.; Qian, Y.; Liu, Y. M.; Cao, Y.; Fan, K. N. Adv. Synth. Catal. 2011, 353 (2–3), 281. doi:

10.1002/adsc.201000621

- (30) Yu, L.; Zhang, Q.; Li, S. S.; Huang, J.; Liu, Y. M.; He, H. Y.;
 Cao, Y. *ChemSusChem* 2015, 8 (18), 3029. doi: 10.1002/cssc.201500869
- (31) Hunger, K. Industrial Dyes: Chemistry, Properties, Applications; Wiley: Chichester, 2007.
- (32) Lee, K. M.; White, T. J. Polymers 2011, 3 (3), 1447.
- (33) Cusati, T.; Granucci, G.; Persico, M. J. Am. Chem. Soc. 2011, 133 (13), 5109. doi: 10.1021/ja1113529
- (34) Grirrane, A.; Corma, A.; García, H. Science 2008, 322 (5908), 1661. doi: 10.1126/science.1166401
- (35) Zhang, C.; Jiao, N. Angew. Chem. Int. Edit. 2010, 49 (35), 6174.
 doi: 10.1002/anie.201001651
- (36) Liu, X.; Ye, S.; Li, H. Q.; Liu, Y. M.; Cao, Y.; Fan, K. N. Catal. Sci. Technol. 2013, 3 (12), 3200. doi: 10.1039/c3cy00533j
- (37) Liu, X.; Li, H. Q.; Ye, S.; Liu, Y. M.; He, H. Y.; Cao, Y. Angew. Chem. Int. Edit. 2014, 53 (29), 7624. doi: 10.1002/anie.201404543
- (38) Lindlar, H. Helv. Chim. Acta 1952, 35 (2), 446.
- (39) Jia, J.; Haraki, K.; Kondo, J. N.; Domen K.; Tamaru, K. J. Phys. Chem. B 2000, 104 (47), 11153. doi: 10.1021/jp001213d
- (40) Segura, Y.; López, N.; Pérez-Ramírez, J. J. Catal. 2007, 247 (7), 383.
- (41) Yan, M.; Jin, T.; Ishikawa, Y.; Minato, T.; Fujita, T.; Chen, L.
 Y.; Bao, M.; Asao, N.; Chen, M. W.; Yamamoto, Y. *J. Am. Chem. Soc.* 2012, *134* (42), 17536. doi: 10.1021/ja3087592
- (42) Li, S. S.; Liu, X.; Liu, Y. M.; He, H. Y.; Fan, K. N.; Cao, Y. Chem. Commun. 2014, 50 (42), 5626. doi: 10.1039/c4cc01595a
- (43) Lowry, T. H.; Richardson, K. S. *Mechanism and Theory in Organic Chemistry*; Harper and Row: New York, 1987.
- (44) Rybtchinski, B.; Cohen, R.; Ben-David, Y.; Martin, J. M. L.; Milstein, D. J. Am. Chem. Soc. 2003, 125 (36), 11041. doi: 10.1021/ja029197g
- (45) Sridharan, V.; Suryavanshi, P. A.; Menéndez, J. C. *Chem. Rev.* **2011**, *111* (11), 7157. doi: 10.1021/cr100307m
- (46) Garcia-Mota, M.; Gómez-Diaz, J.; Novell-Leruth, G.; Vargas-Fuentes, C.; Bellarosa, L.; Bridier, B.; Pérez-Ramírez, J.; López, N. *Theor. Chem. Acc.* 2011, *128* (4), 663.
- (47) Ren, D.; He, L.; Yu, L.; Ding, R. S.; Liu, Y. M.; Cao, Y.; He, H.
 Y.; Fan, K. N. J. Am. Chem. Soc. 2012, 134 (42), 17592. doi: 10.1021/ja3066978
- (48) Yan, M.; Jin, T.; Chen, Q.; Ho, H. E.; Fujita, T.; Chen, L. Y.;
 Bao, M.; Chen, M. W.; Asao, N.; Yamamoto, Y. *Org. Lett.* 2013, *15* (7), 1484. doi: 10.1021/ol400229z
- (49) Tao, L.; Zhang, Q.; Li, S. S.; Liu, X.; Liu, Y. M.; Cao, Y. Adv. Synth. Catal. 2015, 357 (4), 753. doi: 10.1002/adsc.v357.4
- (50) Gomez, S.; Peters, J. A.; Maschmeyer, T. Adv. Synth. Catal. 2002, 344 (10), 1037.
- (51) Abdel-Magid, A. F.; Carson, K. G.; Harris, B. D.; Maryanoff, C. A.; Shah, R. D. *J. Org. Chem.* **1996**, *61* (11), 3849. doi: 10.1021/jo960057x
- (52) Storer, R. I.; Carrera, D. E.; Ni, Y.; MacMillan, D. W. C. J. Am.

Chem. Soc. 2006, 128 (1), 84. doi: 10.1021/ja057222n

- (53) Hoffmann, S.; Nicoletti, M.; List, B. J. Am. Chem. Soc. 2006, 128 (40), 13074. doi: 10.1021/ja065404r
- (54) Yamane, Y.; Liu, X. H.; Hamasaki, A.; Ishida, T.; Haruta, M.;
 Yokoyama, T.; Tokunga, M. *Org. Lett.* 2009, *11* (22), 5162. doi: 10.1021/ol902061j
- (55) Artiukha, E. A.; Nuzhdin, A. L.; Bukhtiyarova, G. A.; Zaytsev, S.Y.; Plyusnin, P. E.; Shubin, Y. V.; Bukhtiyarova, V. I. *Catal. Sci. Technol.* **2015**, *5* (10), 4741. doi: 10.1039/C5CY00964B
- (56) Yang, Q.; Wang, Q. F.; Yu, Z. K. Chem. Soc. Rev. 2015, 44 (8),
 2305. doi: 10.1039/C4CS00496E
- (57) Yang, H. M.; Cui, X. J; Dai, X. C.; Deng, Y. Q.; Shi, F. Nat. Commun. 2015, 6, 6478. doi: 10.1038/ncomms7478
- (58) Shimizu, K. Catal. Sci. Technol. 2015, 5 (3), 1412. doi: 10.1039/C4CY01170H
- (59) Tang, C. H.; He, L.; Liu, Y. M.; Cao, Y.; He, H. Y.; Fan, K. N. *Chem. Eur. J.* **2011**, *17* (26), 7172. doi: 10.1002/chem.201100393

- (60) He, L.; Lou, X. B.; Ni, J.; Liu, Y. M.; Cao, Y.; He, H. Y.; Fan, K. N. *Chem. Eur. J.* **2010**, *16* (47), 13965. doi: 10.1002/chem.v16.47
- (61) Bi, Q. Y.; Du, X. L.; Liu, Y. M.; Cao, Y.; He, H. Y.; Fan, K. N. J. Am. Chem. Soc. 2012, 134 (21), 8926. doi: 10.1021/ja301696e
- (62) Bi, Q. Y.; Lin, J. D.; Liu, Y. M.; Du, X. L.; Wang, J. Q.; He, H.
 Y.; Cao, Y. Angew. Chem. Int. Edit. 2015, 53 (49), 13583.
- (63) Reddy, P. G.; Kumar, G. D. K.; Baskaran, S. *Tetrahedron Lett.* 2000, 41 (47), 9149. doi: 10.1016/S0040-4039(00)01636-1
- (64) Kulkarni, A.; Gianatassio, R.; Török, B. Synthesis 2011, No. 8, 1227.
- (65) Yan, Z. P.; Lin, L.; Liu, S. J. *Energy Fuels* 2009, 23 (8), 3853.
 doi: 10.1021/ef900259h
- (66) Du, X. L.; He, L.; Zhao, S.; Liu, Y. M.; Cao, Y.; He, H. Y.; Fan, K. N. *Angew. Chem. Int. Edit.* 2011, *123* (34), 7961. doi: 10.1002/ange.v123.34
- (67) Du, X. L.; Bi, Q. Y.; Liu, Y. M.; Cao, Y.; Fan, K. N. ChemSusChem 2011, 4 (12), 1838. doi: 10.1002/cssc.v4.12